

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-330466

(43)公開日 平成6年(1994)11月29日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 6 M 15/70				
C 0 8 J 5/06	C E Q	7310-4F		
D 0 2 G 3/48				
D 0 6 M 13/11				
15/41				

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-119843	(71)出願人	000003001 帝人株式会社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(22)出願日	平成5年(1993)5月21日	(72)発明者	高田 忠彦 大阪府茨木市耳原3丁目4番1号 帝人株式会社大阪研究センター内
		(72)発明者	渡辺 博佐 大阪府茨木市耳原3丁目4番1号 帝人株式会社大阪研究センター内
		(74)代理人	弁理士 前田 純博

(54)【発明の名称】 芳香族ポリアミド繊維の処理方法

(57)【要約】

【目的】 本発明の目的は芳香族ポリアミド繊維を動力伝達ベルト補強用繊維として適用する場合、ベルト成形時にベルト端面に露出した芳香族ポリアミド繊維の単糸のホツレを防止し、且つ芳香族ポリアミド繊維とマトリックスとの接着性と疲労性が良好な芳香族ポリアミド繊維を提供することにある。

【構成】 本発明は芳香族ポリアミド繊維を実質的に無燃の状態でエポキシ基を2個以上含むポリエポキシド化合物を含む処理液で処理し150～260℃で30～210秒間熱処理した後、レゾルシン・ホルマリン・ゴムラテックス(RFL)、フッ素系樹脂及び添加剤を含む処理剤で処理し、乾燥、硬化させた後、 $0.2 \leq K \leq 1$ ($K = (T \times D^{1/2}) / 2874$, K; 燃係数、T; 回/mで表される燃数、D; デニール)の範囲内で加燃処理し、ついで、この下燃コードを複数本合わせて下燃コードと同じ方向に $1 \leq K \leq 5$ の範囲内で加燃処理し、更にRFLを含む処理剤で処理することを特徴とする芳香族ポリアミド繊維の処理方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族ポリアミド繊維を実質的に無燃の状態でエポキシ基を2個以上含むポリエポキシド化合物を含む処理液で処理し150～260℃で30～210秒間熱処理した後、レゾルシン・ホルマリン・ゴムラテックス(RFL)、フッ素系樹脂及び酸化防止剤もしくは老化防止剤を含む処理剤で処理し乾燥、硬化させた後、 $0.2 \leq K \leq 1$ ($K = (T \times D1/2) / 2874$, K; 撓係数、T; 回/mで表される撓数、D; デニール)の範囲内で加燃処理し、ついで、この下撓コードを複数本合わせて下撓コードと同じ方向に $1 \leq K \leq 5$ の範囲内で加燃処理し、更にRFLを含む処理剤で処理することを特徴とする芳香族ポリアミド繊維の処理方法。

【請求項2】 RFL中のゴムラテックスがアクリロニトリル-ブタジエン(NBR)及び/または水素添加アクリロニトリル-ブタジエン(H-NBR、ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム)である請求項1の芳香族ポリアミド繊維の処理方法。

【請求項3】 フッ素系樹脂が4フッ化エチレン共重合体(PTFE)、3フッ化塩化エチレン共重合体、4フッ化エチレン・6フッ化プロピレン共重合体、4フッ化エチレン・パーフロロアルキルビニルエーテル共重合体、4フッ化エチレン・6フッ化プロピレン・パーフロロアルキルビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン共重合体、エチレン・4フッ化エチレン共重合体からなる群から1以上選択された請求項1の芳香族ポリアミド繊維の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は芳香族ポリアミド繊維を動力伝達ベルト補強用繊維として適用する場合の処理方法に関するものである。特に本発明はタイミングベルト、ローエッジVベルトなど、ベルトの側面からベルト補強用芳香族ポリアミド繊維が露出した形態を有するベルトにおいて筒状で成形され加硫された芳香族ポリアミド繊維補強ゴム複合体から輪切り状にカットしてベルトを成形する際、繊維軸方向にカットされたベルト端面に露出した芳香族ポリアミド繊維から単糸がホツレずマトリックスゴムとの接着性が良好で、且つ耐疲労性が優れた芳香族ポリアミド繊維の処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】芳香族ポリアミド繊維は一般に優れた強力、弾性率、寸法安定性、耐熱性等の特性を有するために苛酷な条件下で使用されるタイヤ、ベルト、ホース等のゴム複合体の優れた補強用繊維として有用である。特に比強度、比弾性率が高いためにスチールやワイヤ代替の軽量化補強繊維として芳香族ポリアミド繊維はますます期待されている。

【0003】一般に芳香族ポリアミド繊維をタイミングベルトやローエッジVベルト用補強繊維として用いる場

合、予め筒状に成形され加硫された芳香族ポリアミド繊維補強ゴム複合体からカッターで輪切り状にカットすることによりベルトを成形するが、その際にカット面に露出した芳香族ポリアミド繊維から繊維を構成している各単糸がホツレ、ベルトの側面から突出することがあり、その場合ベルトとしての品質が著しく低下する。そのままベルトとしてプーリーにかけて運転すると、この単糸ホツレ部分がプーリーにこすられホツレた単糸が飛び散ったり、あるいは、このホツレが原因となってベルトの耐久性が低下することもある。

【0004】これらの欠点はベルトを生産する行程において前記のホツレた各単糸を機械的に取り除いたり切断する作業によって防止されているが、このような作業が加わることによってベルトの生産性は著しく低下し芳香族ポリアミド繊維をこの分野に適用していくための大きな障害となっていた。一方、このような芳香族ポリアミドの欠点を改良するために芳香族ポリアミド繊維をゴムラテックスなどの処理剤で処理しカット時の単糸のホツレを防ぐことが試みられたが(特開平1-207480号公報、特開平4-29644号公報)、芳香族ポリアミド繊維の撓係数が不良となったり本来有する強力を低下させたり接着性や耐久性を損なうなど、別の欠点を生じることもあり満足な結果が得られていない。また本発明者も芳香族ポリアミド繊維をポリエポキシド化合物で処理しRFLを含む処理剤で処理後、撓らし、さらにRFL系処理で処理する方法を提案しているがホツレ性、接着性は著しく改良されるものの耐疲労性に関しては改良の余地が残されていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は以上の事情を背景としてなされたものであり、その目的は従来の技術における課題を解消した動力伝達ベルトを得るための芳香族ポリアミド繊維の処理方法、すなわちベルト成形時にベルト端面に露出した芳香族ポリアミド繊維の単糸のホツレを防止し、且つマトリックスゴムとの接着性を向上させ疲労性を低下させない処理方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は「(請求項1)

芳香族ポリアミド繊維を実質的に無燃の状態でエポキシ基を2個以上含むポリエポキシド化合物を含む処理液で処理し150～260℃で30～210秒間熱処理した後、レゾルシン・ホルマリン・ゴムラテックス(RFL)、フッ素系樹脂及び酸化防止剤もしくは老化防止剤を含む処理剤で処理し乾燥、硬化させた後、 $0.2 \leq K \leq 1$ ($K = (T \times D1/2) / 2874$, K; 撓係数、T; 回/mで表される撓数、D; デニール)の範囲内で加燃処理し、ついで、この下撓コードを複数本合わせて下撓コードと同じ方向に $1 \leq K \leq 5$ の範囲内で加燃処理し、更にRFLを含む処理剤で処理することを特徴とする芳

(3)

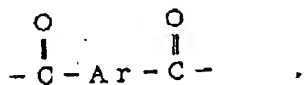
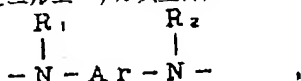
4

3

芳香族ポリアミド繊維の処理方法。

【0007】(請求項2) RFL中のゴムラテックスがアクリロニトリル-ブタジエン(NBR)及び/または水素添加アクリロニトリル-ブタジエン(H-NBR、ニトリル基含有高飽和共重合体ゴム)である請求項1の芳香族ポリアミド繊維の処理方法。

【0008】(請求項3) フッ素系樹脂が4フッ化エチレン共重合体(PTFE)、3フッ化塩化エチレン共重合体、4フッ化エチレン-6フッ化プロピレン共重合体、4フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、4フッ化エチレン-6フッ化プロピレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、フッ*



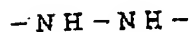
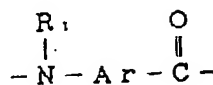
【0011】ここでR1, R2は同一でも相異なってもよく水素原子、炭素数5以下のアルキル基から選ばれる。炭素数5以下のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられ※

*化ビニリデン共重合体、エチレン-4フッ化エチレン共重合体からなる群から1以上選択された請求項1の芳香族ポリアミド繊維の処理方法。」である。

【0009】芳香族ポリアミド繊維とは芳香族ポリアミドヒドラジド繊維を含む芳香族環を有する繰返し単位が全体の少なくとも80%以上を占める重合体からなる繊維を意味する。例えば下記的一般式で表される繰返し単位のうちの1種又は2種以上からなる重合体、または共重合体からなる繊維をあげることができる。

【0010】

【化1】

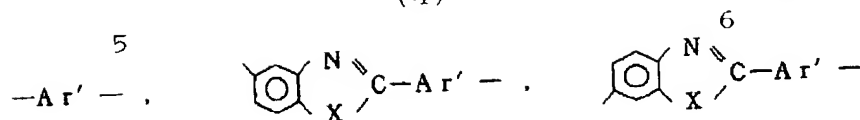


※るが好ましくは水素原子である。またArとしては下記一般式を例示することが出来る。

【0012】

【化2】

(4)

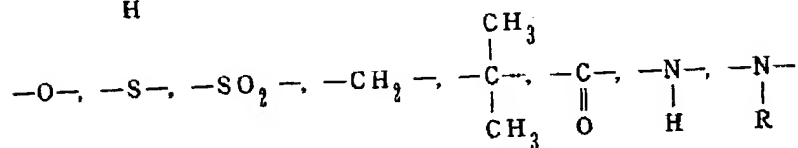


なお、 $-X-$ は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N-$ から選ばれる基であり、

$$\begin{array}{c} | \\ \text{H} \end{array}$$

$-O-$ 、 $-N-$ が好ましく、更に好ましくは $-O-$ である。 $-Y-$ は、

$$\begin{array}{c} | \\ \text{H} \end{array}$$



から選ばれ (Rは炭素数5以下のアルキル基を表す)、 $-O-$ 、 $-S-$ 、

$-C-$ が好ましく、更に好ましくは $-O-$ である。 Ar' は芳香族環を示す。

$$\begin{array}{c} || \\ \text{O} \end{array}$$

【0013】芳香族環としては例えば1,4-フェニレン基、1,3-フェニレン基、4,4'-ビフェニレン基、1,5-ナフチレン基、2,6-ナフチレン基、2,5-ピリジレン基等を挙げることができるが、好ましくは1,4-フェニレン基が選ばれる。

【0014】芳香族環は例えばハロゲン基 (例えば塩素、臭素、フッ素)、低級アルキル基 (メチル基、エチル基、イソプロピル基、n-プロピル基)、低級アルコキシ基 (メトキシ基、エトキシ基)、シアノ基、アセチル基、ニトロ基などを置換基として含んでも良い。

【0015】これらの重合体または共重合体からなる繊維の代表例としてポリパラアミノベンズアミド、ポリパラフェニレンテレフタラミド、ポリパラアミノベンズヒドラジドテレフタルアミド、ポリテレフタル酸ヒドラジド、ポリメタフェニレンイソフタラミド等もしくはこれらの共重合体からなる繊維を挙げることができる。

【0016】芳香族ポリアミド繊維は無燃でエポキシ基を2個以上含むポリエポキシド化合物を含む第一処理剤で処理される。ポリエポキシド化合物としては一分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を該化合物100gあたり0.2g当量以上含有する化合物でありエチレングリコール、グリセロール、ソルビトール、ペンタエリスリトール*50

*ル、ポリエチレングリコールなどの多価アルコール類とエピクロヒドリンの如きハロゲン含有エポキシド類との反応生成物、レゾルシン・ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジメチルメタン、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、レゾルシン・ホルムアルデヒド樹脂などの多価フェノール類と前記ハロゲン含有エポキシド類との反応生成物、過酢酸または過酸化水素などで不飽和化合物を酸化して得られるポリエポキシド化合物、即ち3,4-エポキシシクロヘキセンエポキシド、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジベートなどをあげることが出来る。これらのうち特に多価アルコールとエピクロヒドリンとの反応生成物、即ち多価アルコールのポリグリシジルエーテル化合物が優れた性能を示すので好ましい。

【0017】かかるポリエポキシド化合物は通常少量の溶媒に溶解したものを公知の乳化剤、例えばアルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、ジオクチルスルフォサキネートNa塩などを用いて乳化液または溶液として使用される。ポリエポキシド化合物はアミン系、イミダゾール系硬化剤もしくはポリイソシアネートと公知のオキシ

7
ム、フェノール、カプロラクタムなどのブロック化剤との付加化合物であるブロックダイソシアネートや後述のエチレンイミンとの半応化合物であるエチレン尿素などを混合使用することができる。

【0018】ポリエポキシド化合物(A)及び硬化剤、ブロックダイソシアネートもしくはエチレン尿素(B)との混合比は $0.05 \leq (A) / [(A) + (B)] \leq 0.9$ (重量比) の範囲が好ましい。ポリエポキシ化合物の濃度としては0.1~5.0%が使用される。総固形分濃度は1~30重量%、好ましくは3~20重量% 10 になるようにして使用する。

【0019】上記ポリエポキシド化合物を含む処理剤は通常、芳香族ポリアミド繊維の製造時に油剤と混合して付着させたり、あるいは芳香族ポリアミド繊維製糸後、独立に付着させる。芳香族ポリアミド繊維に対する固形付着量は0.05~5.0重量%にコントロールして付着させ100~150℃で60~180秒で乾燥し、ついで150~250℃で30~210秒処理する。好ましくは60~180秒である。

【0020】ポリエポキシ化合物で処理された芳香族ポリアミド繊維は引続き第2処理剤であるRFL(レゾルシン・ホルマリン・ラテックス)、シリコン系処理剤及び酸化防止剤もしくは老化防止剤を含む接着剤で処理される。RFLはレゾルシンとホルムアルデヒドのモル比が1:0.1~1:8、好ましくは1:0.5~1:5、更に好ましくは1:1~1:4の範囲で用いられる。レゾルシン・ホルマリンとゴムラテックスとの配合比率は固形分重量比で1:1~1:15、好ましくは1:3~1:12の範囲にあるのが好ましい。ゴムラテックスの配合比率が高すぎると著しく粘性が高くなり凝集力も低くなり燃系性、接着性に悪影響を与える。逆にゴムラテックスの配合比率が低すぎるとコードが硬くなる原因となり強力や疲労性の低下を起こす。ゴムラテックスの種類としては被着体のゴム種によって選択される。例えば被着体のゴムがCRであればCRラテックスが、またNBRやH-NBRであれば、NBRラテックス及び/または水添NBRラテックスが使用される。CSMであればCSMラテックスが用いられることが多い。もちろん、これらのゴムラテックスを主体とする混合配合であっても構わない。

【0021】フッ素系樹脂は4フッ化エチレン共重合体(PTFE)、3フッ化塩化エチレン共重合体、4フッ化エチレン・6フッ化プロピレン共重合体、4フッ化エチレン・パーフロロアルキルビニルエーテル共重合体、4フッ化エチレン・6フッ化プロピレン・パーフロロアルキルビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン共重合体、エチレン・4フッ化エチレン共重合体からなる群から1以上選択されるが、特にPTFEが好ましく用いられる。

【0022】フッ素系樹脂は通常水分散体で使用され 50

FLに対してPTFE固形分で0.5~20.0重量%添加される。好ましくは1.0~15.0重量%、更に好ましくは5.0~10.0重量%で添加される。添加量が少なすぎると燃系時の強力向上効果が少ないし、また逆に多すぎると接着性を阻害しソウレ防止効果が少なくなる。

【0023】また酸化防止剤もしくは老化防止剤はRFLに対して固形分で5.0~15.0重量%添加される。酸化防止剤の種類としてはヒンダードフェノール系、アミン系、リン系及び硫黄系化合物等をあげることが出来る。代表的な例としてはヒンダードフェノール化合物系ではトリエチレングリコールビス[3-(3-tert-ブチル-6-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサジオールビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリ-1,3,5-トリアジン、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,2-チオ-ジエチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシシナマミド)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンなどを上げることが出来る。また分子中に硫黄や燐を含んだヒンダード系フェノール化合物としては2,2-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)や3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルフォスフォネート-ジエチルエステルなどがある。アミン系酸化防止剤の代表的な例はN,N'-ジ-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、アルキル化ジフェニルアミンなどがある。

【0024】老化防止剤としてはアルデヒド・アミン反応生成物があげられるが、その代表例としてはアルドールと1ナフチルアミンの縮合体物を上げることが出来る。シケトン・アミン反応生成物として2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン重合物がある。またアミン系化合物としてはN,N'-ジナフチル-p-フェニレンジアミンが代表例である。フェノール系化合物としてはスチレン化フェノール、2,6-ジ-tert-ブチルメチルフェノール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)などが上げられる。

【0025】RFL、フッ素系樹脂及び酸化防止剤もしくは老化防止剤を含む処理剤で処理後、80~150℃、0.5~5分間乾燥後、150~260℃、0.5

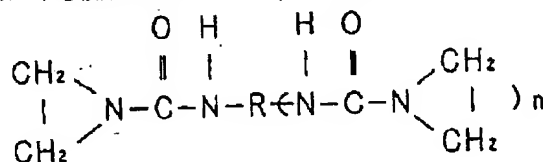
～5分間熱処理し硬化させる。芳香族ポリアミド繊維に対する第2処理剤であるRFLの付着量は1～25%、好ましくは5～20%に調節される。1%より付着率が低いと芳香族ポリアミド繊維を動力伝達ベルトの補強繊維として使用した場合にベルト端面から露出した単糸がホツレてしまうことがあるし、逆に25%より多いと、処理した芳香族ポリアミド繊維を燃焼する際の強力利用率が低くなり十分に強力を発現しない。

【0026】このようにポリエポキシド化合物ついでRFLで処理された芳香族ポリアミド繊維は引き続き0.2 $\leq K \leq 1$ ($K = (T \times D1/2) / 2874$, K: 燃係数、T: 回/mで表される燃数、D: デニール)の範囲内で加燃処理し、ついで、この下燃コードを複数本合わせて、下燃コードと同じ方向に1 $\leq K \leq 5$ の範囲内で加燃処理し、次いで、この下燃コードを複数本合わせて下*

*燃と同じ方向に上燃をかける。加燃された芳香族ポリアミド繊維コードは更にRFL(レゾルシン・ホルマリンラテックス)を含む接着剤で処理される。RFLは第2処理剤であるRFLと同様にレゾルシンとホルムアルデヒドのモル比が1:0.1～1:8、好ましくは1:0.5～1:5、更に好ましくは1:1～1:4の範囲で用いられる。またレゾルシン・ホルマリンとゴムラテックスとの配合比率は固形分重量比で1:1～1:15、好ましくは1:3～1:12の範囲にあるのが好ましい。ゴムラテックスの種類としては第2処理剤であるRFLに使用されるゴムラテックスにあわせ選択される。このRFL中に特公昭57-21587号公報に示されるように一般式

【0027】

【化3】



【0028】(式中R'は芳香族または脂肪族の炭化水素残基、nは0、1または2)で表されるエチレン尿素化合物や芳香族もしくは脂肪族イソシアネートとオキシム、フェノール、カプロラクタム等と反応させて得られるブロックドイソシアネートを加えて使用することも出来る。エチレン尿素化合物は通常、水分散液の形でRFLに対して0.5～30重量%添加される。また通常の方法で調整されたカーボンブラックの水分散液をRFLに対して0.5～5重量%添加されることもある。RFLで処理された後、更に被着体のゴムマトリックスと同種類のゴムを含むゴム糊で処理されることもある。

【0029】上記、RFL処理後、80～150℃、0.5～5分間乾燥後、150～260℃、0.5～5分間熱処理し硬化させる。燃焼コードに対するRFLの付着量は1～10重量%に調整される。

【0030】このように芳香族ポリアミド繊維を2個以上のエポキシ基を含むポリエポキシド化合物で処理した後、RFLで処理し、次いで所定の燃数に下燃をかけ、さらに下燃コードを複数本を併せて下燃コードと同じ方向に上燃をかけ、さらにRFLで処理することにより芳香族ポリアミド繊維補強動力伝達ベルトの端面から単糸のホツレを防止することが出来、且つマトリックスゴムとの接着力が向上するのは勿論のこと著しく耐疲労性が向上する。ホツレ防止の向上に関してはエポキシド化合物とRFLとがそれぞれ相互に反応し凝集力が高い比較的柔軟な皮膜を形成すると同時に芳香族ポリアミド繊維の単糸を1本1本被覆し強固に接着させるためにホツレ性が良好になるものと推定される。またPTFE剤は摩擦性を低下させるために燃焼性が良好になりコード強力※50

※も高くなるものと考えられる。また、予め燃係数の小さい下燃コードを作成し、この下燃コードを複数本併せて同一方向に上燃をかけることにより単糸の引き揃えが良好なり。それ故、コード強力が高くなると同時に疲労時の伸長・圧縮歪が均一にかかり応力分散するため著しい疲労向上に結びつくものと考えられる。更にRFL中に添加されている酸化防止剤もしくは老化防止剤はベルト走行中にRFLが硬化し補強繊維である芳香族ポリアミド繊維が硬くなるのを防止することも疲労性向上に結び付いたものと推定される。

【0031】

【発明の効果】本発明の方法により処理した芳香族ポリアミド繊維は強力低下が少なく、また動力伝達ベルトを成形後にベルト端面から単糸のホツレを生じることがなくマトリックスに対する接着性及び疲労性も比較的良好である。以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお実施例においてコード強力、ホツレ性、コード剥離接着力、引抜接着力、疲労時強力保持率は次のようにして求めた値である。

【0032】コード強力

インテスコ2005型引張試験(インテスコ社製)を用いて4Dエアチャックを使用してチャック間250mmにコード長をとり引張速度100mm/minでコード強力を測定した。5回測定し、その平均値をコード強力とした。

【0033】ホツレ性

厚さ約2mmのゴムシート2枚の間に前記のホツレ処理を行い、次いでRFLを含む接着剤で処理した芳香族ポリアミドコードを平行に並べて挟み150℃で30分

間、50kg/cm²のプレス圧力で加硫しゴムシートを得た。このシートをカッターナイフを用いてゴム中に配列したコードの長さ方向に切断し切断面にコード端面が現れるようにした。そして端面からの芳香族ポリアミド繊維の単条の飛び出し状態を目視判定した。また、この端面をサンドペーパー（#AA-150）で摩擦し単条のホツレ状態を観察した。評価は良好◎→○→△→×（不良）で判定した。

【0034】コード剥離接着力

処理コードとゴムとの剥離接着力を示すものである。10
ゴムシート表面近くに7本のコードを埋め加圧下150℃、30分間、50kg/cm²のプレス圧力で加硫し次いで両端の2本のコードを取り除き残りの5本のコードをゴムシートから200mm/minの速度で剥離に要した力をkg/5本で表示したものである。

【0035】引抜接着力

処理コードとゴムとのせん断接着力を示すものである。コードをゴムブロック中に埋め込み加圧下で150℃、30分間、50kg/cm²のプレス圧力で加硫し次いでコードをゴムブロックから200mm/minの速度で引き20
抜き、引抜きに要した力をkg/cmで表示したものである。

【0036】疲労時強力保持率

耐疲労性をあらわす尺度でベルト式疲労テスターを用い厚さ2mmのゴムシート2枚の間にコードを挟み150℃で30分間、50kg/cm²のプレス圧力で加硫して得られたシートを50mm幅×500mm長ベルト形状に切断し荷重25kgをかけ20mmφのローラーに取り付け120℃の雰囲気下で120rpmで往復運動させ50万回繰り返したのちコードを取り出し残強力を30
測定し疲労時の強力保持率を求めた。

【0037】

【実施例1、比較例1～3】まず接着処理剤を次のように調整した。

【0038】即ちデナコールEX-313（グリセリンジグリシジルエーテル、ナガセ化成株式会社製）17.5gに界面活性剤としてネオコールSW-30（ジオクチルスルフォサキシネートナトリウム塩、第一工業製薬株式会社製）14.5gを加えよくかき混ぜ溶解させる。ついで水656.2gを高速にかき混ぜながら上記エポキシ溶液をゆっくり加えて分散させる。得られた配合液を第一処理剤とする。

【0039】また202.2gの水に10%水酸化ナトリウム水溶液6.4g 28%アンモニア水溶液18.8gを加え十分攪拌し、更に酸性触媒で反応させて得られたレゾルシン・ホルマリン初期縮合物体（40%アセトン溶液）39.5gを添加して十分に攪拌し分散させる。次に水278.0gにニッポールLX-1562（アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴムラテックス41%水乳化物、日本ゼオン株式会社製）400.7gをゆっくり攪拌、混合する。この混合液に上

記のレゾルシン・ホルマリン初期縮合物分散液をゆっくり攪拌しながら混合し、更にホルマリン（37%）16.4gを添加して混合する。PTFEには水分散液（20%濃度）30g及びヒンダードフェノール系酸化防止剤（イルガノックス1010、チバガイギー株式会社製）の25%水分散液8gを添加する。得られた20%濃度の配合液を第二処理剤とする。

【0040】芳香族ポリアミド繊維（テクノーラ 帝人株式会社製）1500デニール/1000フィラメントをコンピュータリター処理機（CAリッツラー株式会社製タイヤコード処理機）を用いて前記第一処理剤中に浸漬した後、130℃で2分間乾燥し引き続き235℃で1分間熱処理をした。次に第二処理剤に浸漬し第一処理剤と同様の条件で乾燥、熱処理を行った後、この処理原糸にS方向に燃係数0.4（3回/10cm）かけ、この下燃コードを2本あわせてS方向に燃係数2（10.5回/10cm）で加燃した。

【0041】について該燃糸コードをRFL（R/F=1/2、5モル比、RF/L=1/5重量比、L=アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴムラテックス；日本ゼオン株式会社製、ニポールLX1562）で処理し燃糸コードに対する付着率5%になるように調整し130℃で2分間乾燥し240℃で2分間、緊張下で硬化加熱処理した。

【0042】得られた接着処理コードの強力を測定し、次いで厚さ約2mmのH-NBR配合ゴムシート上に平行に並べ更に該コード上に同様のH-NBR配合ゴムシートを重ね合わせ150℃で30分間、50kg/cm²のプレス圧力で加硫しゴムシートを得た。このシートをカッターナイフを用いてゴム中に配列したコードの長さ方向に切断し切断面にコード端面が現れるようにした。そして端面からの芳香族ポリアミド繊維の単条の飛び出し状態を目視判定した。また、この端面をサンドペーパー（#AA-150）で摩擦し単条のホツレ状態を観察した。評価は（良好）◎→○→△→×（不良）で判定した。

【0043】更に前述の方法を用いて剥離接着力、引抜接着力及びベルト疲労テスターによる疲労時強力を測定した。結果を表1に示す。

40 【0044】第2処理剤に酸化防止剤を添加しPTFEを添加しない以外は全て実施例1と同様にし得られたコードを比較例1、PTFEを添加し酸化防止剤を添加しない以外は実施例1と同様にし得られたコードを比較例2、また酸化防止剤、PTFEの両方を添加しない以外は実施例1と同様にし得られたコードを比較例3として、併せて、その結果を表1に示す。

【0045】

【表1】

	PTFE	AO	強力 (kg)	ホツ レ性	剥離接着力 (kg/5 本)	T 接着力 (kg/cm)	疲労後強力 保持率(%)
実施例 1	有	有	74.8	◎	4.1	12.3	79
比較例 1	有	なし	72.2	◎	4.8	11.5	72
比較例 2	なし	なし	73.1	◎	4.1	12.5	74
比較例 3	なし	なし	71.6	◎	4.2	12.7	69

注) PTFE: 4フッ化エチレン共重合体、 AO: 酸化防止剤

【0046】表1から明らかなように芳香族ポリアミド繊維をポリエポキシド化合物及びRFL、PTFE、酸化防止剤が含まれた処理剤で処理し、ついで下燃をかけ、ついで上燃をかけ、更にRFLで処理したコードは強力が高く耐疲労性が著しく向上しホツレ性、接着性が良好であることがわかる。

【0047】

【実施例2、比較例4～6】接着処理剤の中、第一処理剤のポリエポキシド処理剤は実施例1と同様に調整した。

【0048】また第二処理剤のRFLは実施例1の調整法に従いNBRラテックスをニポール2518FS（ビニルピリジン・スチレン・ブタジエンラテックス41%水乳化液；日本ゼオン株式会社製）に替えて調整した。また下燃及び上燃燃糸とも実施例1と同様に行なった *

* 後、第2処理剤と同様にニポール2518FS配合のRFLで処理した。

【0049】第2処理剤に酸化防止剤を添加しPTFEを添加しない以外は全て実施例2と同様にして得られたコードを比較例4、PTFEを添加し酸化防止剤を添加しない以外は実施例2と同様にして得られたコードを比較例5、また酸化防止剤、PTFEの両方を添加しない以外は実施例2と同様にして得られたコードを比較例6として得られた処理コードを前述の方法によりCR配合ゴムを使用してホツレ性、剥離接着力、引抜接着力、疲労性を測定した。得られた結果を表2に示す。表2から明かなようにラテックス種を替えても極めて良好な疲労性、ホツレ性、接着性を示すことがわかる。

【0050】

【表2】

	PTFE	AO	強力 (kg)	ホツ レ性	剥離接着力 (kg/5 本)	T 接着力 (kg/cm)	疲労後強力 保持率(%)
実施例 2	有	有	77.3	◎	7.1	13.8	80
比較例 4	有	なし	74.8	◎	7.4	13.9	73
比較例 5	なし	有	76.7	◎	7.2	12.8	77
比較例 6	なし	なし	72.7	◎	7.5	13.2	68

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁵

D 06 M 15/693

// B 29 D 30/20

D 06 M 101:36

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

7158-4F

DERWENT-ACC-NO: 1995-049498

DERWENT-WEEK: 200139

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Treating aromatic polyamide fibre
for rubber composite e.g. type - by treating fibre in zero
twist state with treating liquid contg.
poly-epoxide-cpd., etc.

PRIORITY-DATA: 1993JP-0119843 (May 21, 1993)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	
LANGUAGE		MAIN-IPC	
JP 06330466 A		November 29, 1994	N/A
008	D06M 015/70		
JP 3181756 B2		July 3, 2001	N/A
008	D06M 015/70		

INT-CL (IPC): B29D030/20, C08J005/06, D02G003/48,
D06M013/11,
D06M015/256, D06M015/41, D06M015/693, D06M015/70,
D06M101:36

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 06330466A

BASIC-ABSTRACT:

Treatment comprises treating the aromatic polyamide fibre
in substantially zero
twist state with a treating liquid contg. polyepoxide cpd.
contg. more than 2
of epoxy groups, heat treating at 150-260 deg.C for 30-210
sec., treating with
a treating agent contg. resorcin-formalin-rubber latex
(RFL), fluororesin and
antioxidant or age resistor, drying and curing, thereafter
twisting in the
range of $K = 0.2-1$ ($K = (T \times D1/2)/2874$, K = twist
multiplier, T = number of

twist of turns/m, D = denier), and then twisting in the range of K = 1-5 in the same direction of first twisted cord with combining plural first twisted cord, further treating with a treating agent contg. RFL.

Pref. the rubber latex in RFL is acrylonitrile-butadiene (NBR) and/or hydrogenated acrylonitrile-butadiene (H-NBR).

USE/ADVANTAGE - The treated aromatic polyamide fibre is useful for rubber composite material such as tyre, hose, belt, esp. timing belt, low edge belt. The treated aromatic polyamide fibre has a few reduction of strength, no generation of fraying out of single yarn from side surface of the belt after forming a driving power transmission belt, and relative good adhesive property to the matrix and fatigue resistance.

----- KWIC -----

Basic Abstract Text - ABTX (1):

Treatment comprises treating the aromatic polyamide fibre in substantially zero twist state with a treating liquid contg. polyepoxide cpd. contg. more than 2 of epoxy groups, heat treating at 150-260 deg.C for 30-210 sec., treating with a treating agent contg. resorcin-formalin-rubber latex (RFL), fluororesin and antioxidant or age resistor, drying and curing, thereafter twisting in the range of K = 0.2-1 ($K = (TxD1/2)/2874$, K = twist multiplier, T = number of twist of turns/m, D = denier), and then twisting in the range of K = 1-5 in the same direction of first twisted cord with combining plural first twisted cord, further treating with a treating agent contg. RFL.

Basic Abstract Text - ABTX (2):

Pref. the rubber latex in RFL is acrylonitrile-butadiene (NBR) and/or hydrogenated acrylonitrile-butadiene (H-NBR).

Basic Abstract Text - ABTX (3):

USE/ADVANTAGE - The treated aromatic polyamide fibre is useful for rubber composite material such as tyre, hose, belt, esp. timing belt, low edge belt. The treated aromatic polyamide fibre has a few reduction of strength, no generation of fraying out of single yarn from side surface of the belt after forming a driving power transmission belt, and relative good adhesive property to the matrix and fatigue resistance.

Derwent Accession Number - NRAN (1):

1995-049498